

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119556

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

B05D 1/38

B05D 7/24

C09D133/06

C09D161/32

C09D175/04

(21)Application number : 10-298047

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1998

(72)Inventor : OGAWA HIDEAKI

MIWA HIROSHI

KUWAJIMA TERUAKI

(54) AQUEOUS COATING MATERIAL COMPOSITION, AND COATING USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous coating material, curable at room temperature or by baking to form the coating film, suitable for repairing a coating film on an automobile exterior plate, and also provide a method for coating using the same, suitable for repairing, in a production line, a defective multi-layer coating film on an automobile exterior plate.

SOLUTION: This resin composition dispersible in water is obtained by radical polymerization, in the presence of a polymerization initiator, a stock mixture comprising (1) a polymer or copolymer resin having a polysiloxy portion and number-average molecular weight of 500 to 20,000 at 3 to 40 wt.% based on the solid portion of the stock mixture, and (2) a monomer mixture containing an ethylenically unsaturated monomer having an acidic group and another ethylenically unsaturated monomer; and by dispersing the radical-polymerization product in water. This aqueous coating material composition contains an aqueous polyurethane resin and pigment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119556

(P2000-119556A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	A 4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/38		B 0 5 D 1/38	4 J 0 3 8
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 F
C 0 9 D 133/06		C 0 9 D 133/06	
161/32		161/32	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-298047

(22) 出願日 平成10年10月20日 (1998. 10. 20)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 小川 英明

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(72) 発明者 三輪 宏

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料組成物および塗装方法

(57) 【要約】

【課題】 常温硬化ないし焼付け硬化により塗膜形成で  
きる自動車外板の塗膜補修に適した水性塗料組成物、お  
よびその水性塗料組成物を用いて、自動車外板の複層塗  
膜の不具合を生産ライン内で補修することに適した塗装  
方法の提供。

【解決手段】 (A) 出発混合物の固形分重量に対し、  
(1) ポリシロキシ部分を有しかつ数平均分子量500～20,0  
00のポリマーまたはコポリマー；および(2) ①酸基を有  
するエチレン性不飽和モノマーと②その他のエチレン性  
不飽和モノマーを含有するモノマー混合物を含む出発混  
合物を重合開始剤の存在下においてラジカル重合した  
後、水分散した水分散性樹脂組成物、(B) 水性ポリウ  
レタン樹脂、および(C) 顔料を含有する水性塗料組成  
物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 出発混合物の固形分重量に対し、  
(1)ポリシロキシ部分を有しかつ数平均分子量500～20,000のポリマーまたはコポリマー3～40重量%；および  
(2)①酸基を有するエチレン性不飽和モノマーと②その他のエチレン性不飽和モノマーを重量比2～40：60～98で含有するモノマー混合物60～97重量%を含む出発混合物を重合開始剤の存在下においてラジカル重合した後、水分散した水分散性樹脂組成物、

(B) 水性ポリウレタン樹脂、および

(C) 顔料を含有する水性塗料組成物であって、前記水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)を、固形分重量比20～85：15～80で含有しかつ顔料

(C)を、水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)の合計固形分重量に対して5～150重量%の量で含有することを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項2】 (D) アミノ樹脂を、前記水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)の合計固形分重量に対して30重量%以下の量でさらに含有する請求項1記載の水性塗料組成物。

【請求項3】 前記水性ポリウレタン樹脂(B)が、  
(a)末端ヒドロキシル基を有する数平均分子量400～5,000のポリオールと

(b)ジイソシアネートを反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有する化合物に、

(c)イソシアネート基と反応し得る官能基2つおよび親水性基少なくとも1つを有する化合物をさらに反応させた後、第1級および／または第2級アミノ基を有するジアミンおよび／またはポリアミンを含む水中に分散して鎖伸張させたものである請求項1または2記載の水性塗料組成物。

【請求項4】 表面張力が31dyne/cm以下である請求項1～3のいずれかに記載の水性塗料組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の水性塗料組成物を素材上に塗布し、乾燥することにより水性塗膜を形成すること、該水性塗膜上にクリア塗料を塗布した後、120℃以下の温度でクリア塗料を硬化させることを含む塗装方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性塗料組成物、特に、常温硬化ないし焼付け硬化により塗膜形成できる自動車外板の塗膜補修に適した水性塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車や二輪車などの外板や部品は、従来、金属素材から成るが、軽量化や成形加工が容易である点からプラスチック素材も使用されている。このような金属製またはプラスチック製外板には、通常、美粧性や耐候性等を付与するために、防食性や防錆性を付与す

るための下塗り塗膜や中塗り塗膜を塗装した後、着色塗膜を含む上塗り塗膜で仕上げる、複層塗膜が設けられている。前記上塗り塗膜は、通常、着色塗料を塗装し、その上にウエット・オン・ウエット方式でクリア塗料を重ね塗りした後、前記着色塗料とクリア塗料を同時に硬化する、いわゆる2コート1ベーク法によって形成されている。特に、着色塗料には、重ね塗り特性に優れ、低温硬化可能で、かつ環境保全、労働者の安全性およびコストの削減も可能であることから、水性ポリウレタン分散液を含有する水性塗料の使用が有用であることが知られている。そのような水性塗料としては、例えば、水性アクリル系樹脂およびポリウレタン樹脂系エマルジョンを含む水性ベースコート塗料が挙げられる(特開平2-289630号公報)。この水性ベースコート塗料は、120℃以下の低温で硬化可能であることから、熱変形温度の低いプラスチック素材上への塗膜形成に適している。

【0003】自動車の生産ラインにおいて、上記上塗り塗膜を含む複層塗膜を施した後、その塗膜に不具合が発見された場合、補修により不具合を排除しない限りその塗膜を有する自動車は出荷できず、結果として生産効率の低下を招くことがある。そのため、上記複層塗膜の不具合を工場内のラインにおいて直ちに補修することが望まれている。しかしながら、複層塗膜上への良好な塗装性、補修用塗料の乾燥条件下での良好な重ね塗り性および優れた貯蔵安定性等の要件を満足し得る水性塗料は未だ存在しない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記複層塗膜において上塗り塗料として使用でき、常温硬化ないし焼付け硬化により塗膜形成できる水性塗料組成物を提供することである。さらに、本発明は、前記水性塗料組成物を用いた塗装方法であって、特に、自動車外板の複層塗膜の不具合を生産ライン内で補修することに適した塗装方法の提供を目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)出発混合物の固形分重量に対し、(1)ポリシロキシ部分を有しかつ数平均分子量500～20,000のポリマーまたはコポリマー3～40重量%；および(2)①酸基を有するエチレン性不飽和モノマーと②その他のエチレン性不飽和モノマーを重量比2～40：60～98で含有するモノマー混合物60～97重量%を含む出発混合物を重合開始剤の存在下においてラジカル重合した後、水分散した水分散性樹脂組成物、(B)水性ポリウレタン樹脂、および(C)顔料を含有する水性塗料組成物であって、前記水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)を、固形分重量比20～85：15～80で含有しかつ顔料(C)を、水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)の合計固形分重量に対して5～150重量%の量で含有するこ

とを特徴とする水性塗料組成物に関する。本発明の水性塗料組成物は、(D) アミノ樹脂を、前記水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)の合計固形分量に対して30重量%以下の量でさらに含有してよい。

【0006】本発明は、前記水性塗料組成物を素材上に塗布し、乾燥することにより水性塗膜を形成すること、該水性塗膜上にクリア塗料を塗布した後、120℃以下の温度でクリア塗料を硬化させることを含む塗装方法も提供する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】水性塗料組成物

本発明の第1の態様は、(A) 水分散性樹脂組成物、(B) 水性ポリウレタン樹脂、(C) 顔料、および場合により(D) アミノ樹脂を含有する水性塗料組成物である。

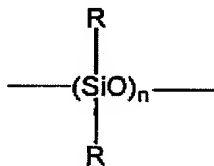
#### 【0008】(A) 水分散性樹脂組成物

水分散性樹脂組成物は、(1)ポリシロキシ部分を有するポリマーまたはコポリマー、および(2) ①酸基を有するエチレン性不飽和モノマーと②その他のエチレン性不飽和モノマーを含む出発混合物を重合開始剤の存在下においてラジカル重合した後、水分散したものである。

#### 【0009】(A-1)：ポリシロキシ部分を有するポリマーまたはコポリマー

ポリシロキシ部分を有するポリマーまたはコポリマーは(A-1)、分子中に、ジメチルポリシロキシ部分、ジフェニルポリシロキシ部分およびメチルフェニルポリシロキシ部分等のポリシロキシ部分を有するポリマー又はコポリマーである。本明細書において、「ポリシロキシ部分を有するポリマー又はコポリマー(A-1)」は、ポリシロキサン及びポリシロキサン変性樹脂等を包含する。ここで、「ポリシロキサン」は、主鎖中に式：

【化1】



[式中、Rはそれぞれ独立して、アルキル基(例えば、炭素数1~12のアルキル基)およびフェニル基のような有機基の残基であり、nは3以上の整数である。]で表されるポリシロキシ部分を有するポリマーまたはコポリマーをいう。

【0010】主鎖中にポリシロキシ部分を有するコポリマーにおいて、ポリシロキシ部分以外のポリマー主鎖の構造は、特に限定されないが、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートであることが好ましい。エーテル部分、エステル部分及びカーボネート部分のような凝集力の強い官能性部分がコポリマー中に存在すると得ら

れる塗膜の強度が高まるからである。

#### 【0011】・ポリシロキサン

ポリシロキサンの数平均分子量は好ましくは500~20,000であり、更に好ましくは1,000~10,000である。数平均分子量が500を下回ると得られる塗膜が撥水性に劣る場合がある。1,000を下回ると硬化性に劣る場合がある。20,000を上回ると重合時に反応が均一に起こらない場合がある。

【0012】また、ポリシロキサンは主鎖中に連続して5個、好ましくは10個以上のシロキシ部分を有することが好ましい。シロキシ部分の数が5個を下回ると得られる塗膜の耐水性が劣る場合がある。シロキシ部分の数が10個を下回ると硬化膜としたときに十分な撥水性が得られない場合がある。

【0013】一般に、ポリシロキサン中のポリシロキシ部分の含有量は20~100重量%、特に30~100重量%とすることが好ましい。ポリシロキシ部分の含有量が20重量%を下回ると得られる塗膜の撥水性が劣る。

【0014】本発明で好ましく用いる他のポリシロキサンとしては、東レ・ダウコーニング社製の「SH200」、「SH510」、「BY16-817」および「BY16-876」、および東芝シリコン社製の「TSF456」、「TSF400」および「TSF433」等が挙げられる。

【0015】各種官能基を有するシリコーンオイル、例えば、アルキル変性シリコーンオイル「BY16-846」(東レ・ダウコーニング社製)、アミノ変性シリコーンオイル「TSF4700」(東芝シリコン社製)、カルボキシル変性シリコーンオイル「TSF4770」(東芝シリコン社製)、エポキシ変性シリコーンオイル「TSF4730」(東芝シリコン社製)、「SF8421」(東レ・ダウコーニング社製)、カルビノール変性シリコーンオイル「SF8427」および「SF8428」(東レ・ダウコーニング社製)、およびポリエーテル部分を有するポリシロキサン樹脂、例えば、ポリエーテル変性シリコーンオイル「TSF4440」、「TSF4460」(東芝シリコン社製)および「KF945」(信越化学社製)等も本発明のポリシロキサンとして使用できる。

#### 【0016】・ポリシロキサン変性樹脂

本明細書において、「ポリシロキサン変性樹脂」とは、非水溶性樹脂を、高ポリシロキシ部分含有量のポリシロキサンで変性して得られる樹脂をいう。このようなポリシロキサン変性樹脂は、一般に、変性シリコーンビヒクルと呼ばれる。

【0017】ここで、「非水溶性樹脂」とは、水100gに対し1g以下の溶解性を有する樹脂をいい、例えば、ポリエーテル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂およびこれらの混合物を包含する。非水溶性樹脂を用いて得られるポリシロキサン変性樹脂は、水溶性樹脂を用いた場合と比較して、耐水性に優れた塗膜の提供を可能にする。

【0018】非水溶性樹脂として使用され得るポリエー

テル樹脂としては、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのようなアルキレンオキシド重合物、およびそれらとポリオールとの付加物が挙げられる。ポリオールの例としては、トリメチロールプロパンおよびヘキサントリオールのようなトリオール、水添ビスフェノールA、カプロラクトンジオールおよびビスヒドロキシエチルタウリンのようなジオールが挙げられる。

【0019】非水溶性樹脂として使用され得るポリエステルは、ポリオールとポリカルボン酸または酸無水物とのポリエステル化によって合成される。好ましくは更に長鎖脂肪酸を含む酸成分から合成される。ここで使用されるポリオールの例としては、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールのようなトリオール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、水添ビスフェノールA、カプロラクトンジオールおよびビスヒドロキシエチルタウリンのようなジオールが挙げられる。また、ポリカルボン酸の例としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸およびトリメリット酸等が挙げられる。対応する酸無水物も好ましく用いられる。使用される長鎖脂肪酸の例としては、ステアリン酸およびラウリン酸のような飽和脂肪酸、オレイン酸およびミリスチン酸のような不飽和脂肪酸、およびひまし油、パーム油および大豆油のような天然油脂およびそれらの変性物が挙げられる。

【0020】非水溶性樹脂として使用され得るポリカーボネートとしては、ジアルキルカーボネートおよびエチレンカーボネートから選ばれるカーボネートと直鎖2価アルコール、分枝2価アルコールおよび3価以上の多価アルコールから選ばれるアルコールとの反応によって得られる樹脂が好ましい。分枝鎖2価アルコールの具体例としては、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、1,4-ジヒドロキシエチルベンゼン、1,4-ジヒドロキシエチルオキシベンゼン、ビス(4-ヒドロキシエチルオキシフェニル)プロパンおよびビス(4-(2-ヒドロキシプロピル)オキシフェニル)プロパンのような脂肪族ジオール、およびビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ウンデカンおよびジ(3-ヒドロキシフェニル)エーテルのようなビスフェノールが代表例として挙げられる。また、3価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンの2量体およびペンタエリスリトール等が代表例として挙げられる。直鎖2価アルコールの具体例としては、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジ

オール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールおよび1,10-デカンジオール等が代表例として挙げられる。

【0021】非水溶性樹脂として使用され得るポリウレタンはジオールとジイソシアネート化合物の反応により得られる。ここで使用するジオールとしては、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールが一般的である。そのようなものの例としてはアルキレンオキシド、(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチレンオキシド等)および/または複素環式エーテル(テトラヒドロフラン等)を重合または共重合させて得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコール；ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ-3-メチルペンチルアジペート、ポリエチレン/ブチレンアジペート、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペート；ポリラクトンジオール、例えば、ポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール；ポリカーボネートジオール；またはこれらの混合物、並びにジメチロールプロピオン酸のような酸基を含むジオールが挙げられる。また、ジイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート；炭素数4~18の脂環式ジイソシアネート、例えば1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物；およびそれらの混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものの例としてはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよび芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0022】非水溶性樹脂として使用され得るエポキシ樹脂の例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、好ましくはトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルおよび水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルのようなグリシジルエーテル、アジピン酸、ジグリシジルエステル、水添フタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステルおよび好ましくはトリメリット酸トリグリシジルエステルのようなグリシジルエステル、および3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサン

カルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペートおよびビニルシクロヘキセンジオキシドのような脂環式エポキシ等が挙げられる。ERL-4221(UCC社製)、同4299(UCC社製)、エポライト1600(共栄社油脂製)および同4000(共栄社油脂製)、デナコールEX-301、同622、同512および同421(ナガセ化成社製)のような市販品も用いる。エポキシ樹脂はポリマーであってもよい。

【0023】非水溶性樹脂として使用され得るアクリル樹脂は、各種の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸及びマレイン酸エステルのようなエチレン性不飽和モノマー、及びスチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンのような芳香族ビニル化合物のホモポリマー及びコポリマーである。

【0024】エチレン性不飽和モノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノエチルエステル、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸モノエチルエステル、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル及びフタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステルのようなカルボキシル基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート及びそれらとラクトンとの反応物等のような水酸基含有モノマー；及び(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル及び(メタ)アクリル酸ラウリル等のような非官能性モノマー等が挙げられる。

【0025】アクリル樹脂の酸価は50以下、好ましくは20以下とする。酸価が50を上回ると得られる塗膜の撥水性が低下する場合がある。

【0026】また、アクリル樹脂の水酸基価は10~100、好ましくは20~80とする。水酸基価が10を下回ると得られる樹脂組成物の硬化性が低下し、100を上回ると得られる塗膜の撥水性が劣る場合がある。

【0027】アクリル樹脂の具体例には、例えば、アクリル酸ブチル60重量部、メタクリル酸2重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10重量部及びスチレン28重量部をキシレン100重量部と混合し、化薬アクゾ社製パーオキサイド重合開始剤「カヤエステル0」5重量部を加えて重合することにより得られるものなどが挙げられる。

【0028】上記非水溶性樹脂はいずれも、重合温度において不揮発性液状であって塗料用バインダーとして当業者に用いられるものであれば特に限定されないが、好ましくは数平均分子量300~15,000、より好ましくは1,000~10,000、および好ましくは水酸基価10~400、より好ましくは20~200を有する。数平均分子量が300を下回ると樹脂が揮発性となり加熱により失われる場合が生じ、15,000を上回ると得られるポリシロキサン変性樹脂

の分子量が増大しすぎる。また、水酸基価が10を下回ると得られる塗膜の硬化性が不良となる場合が生じ、400以上では水溶性となり得る。

【0029】上記非水溶性樹脂を変性するのに使用される「高ポリシロキサン部分含有量のポリシロキサン」は、樹脂中に40重量%以上、好ましくは60重量%以上のポリシロキサン部分を有するポリシロキサンであってよい。例えば、本発明で好ましく用いるポリシロキサン及びシリコーンオイルとして先に例示した市販品はこれに含まれる。

【0030】ここで、「変性」とは、前記非水溶性樹脂に含まれる官能基と上記ポリシロキサンに含まれる官能基とを反応させることにより両者間に化学結合を形成することをいう。例えば、エポキシ変性シリコーンオイル(例えば、東芝シリコーン社製「TSF4730」)で変成されたポリエステルでは、エポキシ変性シリコーンオイル中のエポキシ基とポリエステル中のカルボキシル基とが反応して、エポキシ変性シリコーンオイルとポリエステルとの間に化学結合が形成されている。

【0031】本発明で使用されるポリシロキサン変性樹脂は、20重量%以上、特に30重量%以上のポリシロキサン部分の含有量とすることが好ましい。ポリシロキサン部分の含有量が20重量%を下回ると得られる塗膜の撥水性が劣る。

【0032】本発明に好ましく使用されるポリシロキサン変性樹脂の具体例としては、ポリエステル系ポリシロキサンである東芝シリコーン社製の「TSR180」、シリコーンアルキドと呼ばれる東芝シリコーン社製の「YR3300」および「TSR184」、シリコーンポリエステルと呼ばれる東芝シリコーン社製の「TSR187」および東レ・ダウコーニング社製の「SR2108」のようなポリシロキサン変性ポリエステル；および東芝シリコーン社製の「TSR170」および信越化学社製の「KR9706」のようなポリシロキサン変性アクリル樹脂等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】上記の中で、特に好ましくは、水酸基当量が80~400の範囲のポリシロキサン変性されたポリエーテル樹脂を、ポリシロキサン部分を含有するポリマーまたはコポリマー(A-1)として使用する。

【0034】ポリシロキサン部分を有するポリマー又はコポリマー(A-1)は、そのままの形態で、あるいは適した有機溶剤に溶解した溶液の状態で使用される。前記ポリマー又はコポリマー(A-1)を溶解するのに適した有機溶剤は、ポリシロキサン等を溶解する60~250℃程度のものが好ましい。好適な有機溶剤としては、酢酸ブチル、キシレン、トルエン及びメチルイソブチルケトンのような非水溶性有機溶剤；及びテトラヒドロフラン、エタノール、メタノール、n-ブタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-ブタノール、t-ブチルアルコール、ジオキサン、メチルエチルケトン、エチレンジ

リコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、2-メトキシプロパノール、2-エトキシプロパノール、2-ブトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルジグリコール、N-メチルピロリドン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートのような水混和性有機溶剤が挙げられる。水混和性有機溶剤が特に好ましい。有機溶剤は通常、前記ポリマー又はコポリマー(A-1)100重量部に対して100重量部以下、好ましくは10~50重量部の量で使用される。有機溶剤の量が100重量部を上回るとラジカル重合により得られるコポリマーの数平均分子量が低下し、その結果、水分散性樹脂組成物の硬化性が低下する。

#### 【0035】(A-2):モノマー混合物

本発明で用いるモノマー混合物は、酸基を有するエチレン性不飽和モノマー(A-2①)及びその他のエチレン性不飽和モノマー(A-2②)とからなる。酸基を有するエチレン性不飽和モノマー(A-2①)は、この後の中和反応により、上記ポリシロキシ部分を有するポリマー又はコポリマー(A-1)に水分散性を付与できるものであれば特に限定されないが、分子中に炭素原子6個までを有するものが好ましい。分子中の炭素数が6個を上回ると親水性が良好に提供されないからである。

【0036】・(A-2①)エチレン性不飽和モノマー  
本発明で用いられる酸基を有するエチレン性不飽和モノマー(A-2①)は、カルボキシル基、スルホン酸基またはリン酸基を有するエチレン性不飽和モノマーであってよい。これらのエチレン性不飽和モノマーは、ポリシロキサンに水分散性を付与するのに必要な酸強度を有し得る。

【0037】カルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸及びそれらのハーフエステル化物、マレイン酸エチルエステル、フマル酸エチルエステル、イタコン酸エチルエステル、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル及びフタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル及びこれらの混合物が挙げられる。

【0038】スルホン酸基を有するエチレン性不飽和モノマーの具体例としては、アクリルアミド $\iota$ -ブチルスルホン酸、アクリル酸3-スルホニルプロピルエステル、メタクリル酸3-スルホニルプロピルエステル及びイタコン酸ビス(3-スルホニルプロピル)エステル等が挙げられる。

【0039】リン酸基を有するエチレン性不飽和モノマーの具体例としては、アシッドホスホキシエチルメタクリレート、アシッドホスホキシプロピルメタクリレート及びアシッドホスホキシ3-クロロプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0040】・(A-2②)その他のエチレン性不飽和

モノマー

その他のエチレン性不飽和モノマー(A-2②)は、例えば、前記の酸基を有するエチレン性不飽和モノマー

(A-2①)によりポリシロキサン等(A-1)に付与される水分散性を阻害せず、前記モノマー(A-2①)中の酸基と共存しうるものであれば特に限定されない。このようなエチレン性不飽和モノマーとしては、アミド基を有するエチレン性不飽和モノマーが挙げられる。アミド基を有するエチレン性不飽和モノマーは分子中に炭素原子12個までを有するものが好ましい。分子中の炭素数が12個を上回ると得られる樹脂に親水性が良好に提供されない。このようなアミド基を有するエチレン性不飽和モノマーの具体的としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミドまたはヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド及びブトキシメチルアクリルアミドのような(メタ)アクリルアミドが挙げられる。好ましい(メタ)アクリルアミドはアクリルアミド、メタクリルアミド及びこれらの混合物である。

【0041】また、その他のエチレン性不飽和モノマー(A-2②)は、重合後に得られる酸基含有樹脂組成物(後述する。)の水分散性を阻害しないものであれば特に限定されるものではなく、例えば、水酸基を有するエチレン性不飽和モノマーが挙げられる。これらを用いることにより本発明の水分散性樹脂組成物に水酸基が導入され、より良好な塗膜の硬化性が得られる。そのような水酸基を有するエチレン性不飽和モノマーの具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート及びそれらとラクトンとの反応物等が挙げられる。

【0042】あるいは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸エステル(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル及びアクリル酸2-エチルヘキシル)及びメタクリル酸エステル(例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $\iota$ -ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル及びメタクリル酸ラウリル)等のような非官能性モノマーを、その他のエチレン性不飽和モノマー(A-2②)として使用してもよい。

【0043】その他のエチレン性不飽和モノマー(A-2②)中、前記アミド基を有するエチレン性不飽和モノマーまたは非官能性モノマーはそれぞれ、それらを含有するモノマー混合物(A-2)とポリシロキシ部分を有するポリマー又はコポリマー(A-1)とのラジカル重合における均一性や、その重合により得られる酸基含有樹脂組成物(追って、説明する。)の分散性を調節するために使用され、あるいは水酸基を有するエチレン性不



飽和モノマーは、重合により得られる酸基含有樹脂組成物（後述する。）の水酸基価を調整するのに使用される。

【0044】本発明において、モノマー混合物（A-2）は、前記酸基を有するエチレン性不飽和モノマー（A-2①）およびその他のエチレン性不飽和モノマー（A-2②）を、重量比2～40：60～98、好ましくは4～30：70～96の範囲で含有する。モノマー混合物（A-2）中の酸基を有するエチレン性不飽和モノマー（A-2①）の含有割合が上記範囲に満たないと、重合により得られる酸基含有樹脂組成物（後述する）の水分散性が不良となり、上記範囲を超えると、得られる水性樹脂塗膜の耐水性が低下する。あるいは、モノマー混合物（A-2）中のその他のエチレン性不飽和モノマー（A-2②）の含有量が上記範囲を逸脱すると、安定な水分散体が得られないため、いずれも好ましくない。

【0045】本発明の水性塗料組成物に含まれる水分散性樹脂組成物（A）を得るには、まず、ポリシロキシ部分を有するポリマーまたはコポリマー（A-1）あるいは前記ポリマーまたはコポリマー（A-1）を有機溶剤に溶解した溶液を、約80～140℃、好ましくは90～120℃に加熱する。その後、加熱されたポリシロキシ部分を有するポリマー又はコポリマー（A-1）又はそれらを溶解した溶液中へ、モノマー混合物（A-2）を加え、得られる出発混合物を重合開始剤の存在下においてラジカル重合させて酸基含有樹脂組成物を得る。

【0046】上記重合により得られる酸基含有樹脂組成物は、酸価5～200、特に20～100、水酸基価10～300、特に20～200を有することが好ましい。酸基含有樹脂組成物は、酸価が5を下回ると非水溶性となり、200を上回ると塗膜の耐水性が低下する。また、水酸基価が10を下回ると硬化性不良となり、300を上回ると分散性不良となる。

【0047】次に、得られた酸基含有樹脂組成物に中和剤を加え、酸基含有樹脂組成物中に含まれる酸基の少なくとも一部を中和することにより、酸基含有樹脂組成物に水分散性が付与されて、水分散性樹脂組成物（A）が得られる。

【0048】ここで、出発混合物は、その全固形分重量に対して、ポリシロキシ部分を有するポリマー又はコポリマー（A-1）を3～40重量%およびモノマー混合物（A-2）を60～97重量%、好ましくは（A-1）を5～30重量%および（A-2）を70～95重量%の量で含有し得る。出発混合物中のポリシロキシ部分を有するポリマー又はコポリマー（A-1）の固形分含有量が3重量%未満であると、耐水性に劣り、40重量%を超えると水生塗料組成物の貯蔵安定性が悪くなる。

【0049】出発混合物をラジカル重合するのに使用する重合開始剤は、ラジカル重合開始剤として一般に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、過酸

化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシド及びクメンハイドロパーオキシドのような有機過酸化化合物、アゾビスシアノ吉草酸及びアゾビスイソブチロニトリルのような有機アゾ化合物等が挙げられる。このようなラジカル重合開始剤としては、例えば、化薬アクソ社から商品名「カヤエステル0」（*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート）として市販されているものが挙げられる。

【0050】ポリシロキシ部分を有するポリマー又はコポリマー（A-1）とモノマー混合物（A-2）とのラジカル重合は、重合開始剤を前記（A-1）と（A-2）の合計重量に対し0.8～5.0重量%添加した系を、当業者に周知の操作により、80～140℃、好ましくは90～120℃の温度で1～8時間、好ましくは2～6時間保持することにより行うことができる。前記ラジカル重合は、例えば、適量のポリシロキシ部分を有するポリマーまたはコポリマー（A-1）を有機溶剤中に溶解させて粘度を調節し、上述の温度に加熱し、そこへ、モノマー混合物（A-2）および重合開始剤を同時に、1～5時間、好ましくは2～3時間かけて滴下した後、さらに0～4時間、好ましくは1～2時間の間、重合温度を維持することにより行ってもよい。

【0051】重合により得られる酸基含有樹脂組成物に添加される中和剤は、既知の水性もしくは水分散性樹脂組成物を調製する際にその中に含まれる酸性基を中和するのに通常使用されるものであれば特に限定されないが、具体的には、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンおよびジメチルエタノールアミンのような有機アミン、及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムのような無機塩基類等が挙げられる。

【0052】中和剤は、酸官能性水分散性樹脂を調製するために通常使用される量で用い得るが、好ましくは、中和前の酸基含有樹脂組成物の樹脂固形分を基準にして、2～30重量%、好ましくは5～20重量%の量である。

【0053】上記により得られる水分散性樹脂組成物（A）は、水性媒体に良好に分散されて安定な分散体を形成する。水性媒体とは、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶液をいう。特に、前記混合溶液は、組成物中に含有される揮発性有機溶剤量を少なくする観点から、水と水混和性有機溶剤とを100：0～60：40、特に100：0～80：20の重量割合で配合することが好ましい。好ましい水混和性有機溶剤としては、先に記載した有機溶剤中の水混和性有機溶剤がいずれも使用できる。

#### 【0054】（B）水性ポリウレタン樹脂

本発明の水性塗料組成物中に含まれる水性ポリウレタン樹脂（B）は、（a）末端ヒドロキシル基を有するポリオールと、（b）ジイソシアネート化合物を反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有する化合物に、



(c) イソシアネート基と反応し得る官能基2つおよび親水性基少なくとも1つを有する化合物をさらに反応させた後、第1級および／または第2級アミノ基を有するジアミンおよび／またはポリアミンを含む水中に分散して鎖伸張させたものであり得る。

【0055】・(B-a)：ポリオール末端ヒドロキシル基を有するポリオール(B-a)は、ポリエーテルジオールまたはポリエステルジオールが一般的であり得る。そのようなポリオールとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチレンオキシド等のアルキレンオキシドおよび／またはテトラヒドロフラン等の複素環式エーテルを、重合または共重合させて得られるもの(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコール)；ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ-3-メチルペンチルアジペート、ポリエチレン/ブチレンアジペート、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペート；ポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール等のポリラクトンジオール；ポリカーボネートジオール；またはこれらの混合物が挙げられる。

【0056】本発明において好適なポリオール(B-a)は、数平均分子量が400~5,000の範囲、特に、800~3,000の範囲であり得る。

【0057】・(B-b)：ジイソシアネート化合物  
本発明に用いるジイソシアネート化合物(B-b)は、脂肪族ジイソシアネート(例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、リジンジイソシアネート)；炭素数4~18の脂環式ジイソシアネート(例えば、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート)；これらのジイソシアネートの変性物；およびこれらの混合物が挙げられる。これらのうち、最も好ましいジイソシアネート化合物(B-b)は、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートである。

【0058】先ず、前記ポリオール(a)とジイソシアネート(b)を、イソシアネートリッチの条件下(例えば、NCO/OH当量比=1.1~1.9)で混合して、反応させることにより、親水性基含有オリゴマーを得る。この反応は、反応原料を混合することにより容易に生じ得る。前記反応は、必要に応じて、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の

溶媒中に行ってもよい。

【0059】・(B-c)：イソシアネート基と反応し得る官能基2つおよび親水性基少なくとも1つを有する化合物

前記反応の後、イソシアネート基と反応し得る官能基2つおよび親水性基少なくとも1つを有する化合物(B-c)を添加してさらに反応させる。ここで、「イソシアネート基と反応し得る官能基2つおよび親水性基少なくとも1つを有する化合物」は、例えば、ヒドロキシル基とカルボキシル基を有する化合物であってよく、具体的には、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等が挙げられるが、より好ましくは、ジメチロールプロピオン酸である。あるいは、前記化合物における「親水性基」は、オキシエチレン基、オキシプロピレン基のようなノニオン基も包含する。そのような化合物としては、例えば、数平均分子量500未満のグリコール化合物、グリセリン、トリメチロールエタンおよびトリメチロールプロパン等のアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。

【0060】前記反応により得られる親水性基含有オリゴマーを、第1級および／または第2級アミノ基を有するジアミンおよび／またはポリアミンを含む水媒体中に分散させる。このアミン類の作用により、前記親水性基含有オリゴマー中の親水性基を中和し、さらには鎖伸張することにより、所望の水性ポリウレタン樹脂(B)が得られる。

【0061】上記中和および鎖伸張するのに適した第1級および／または第2級アミノ基を有するジアミンおよび／またはポリアミンとしては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。

【0062】本発明の水性塗料組成物中、前記水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)は、固形分重量比20~85:15~80の範囲で含有され得る。

#### 【0063】(C) 顔料

本発明の水性塗料組成物に含まれる好適な顔料(C)は、例えば、アルミニウムフレーク、雲母状酸化鉄、マイカフレーク、金属酸化物を被覆した雲母状酸化鉄、金属酸化物を被覆したマイカフレーク等のメタリック顔料；または、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、クロム酸鉛、カーボンブラック等のような無機顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、カルバゾール・バイオレット、アントラピリミジン・イエロー、フラバンスロン・イエロー、イソインドリン・イエロー、インダンスロン・ブルー、キナクリドン・バイオレット等のような有機顔料であり得る。前記顔料(C)は、前記水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)の合計固形分重量に対して5~150重量%の量、

好ましくは5～100重量%の量で水性塗料組成物に含有され得る。

#### 【0064】(D) アミノ樹脂

本発明の水性塗料組成物は、必要に応じて、アミノ樹脂(D)を含有してよい。アミノ樹脂(D)を含有する水性塗料組成物は、加熱硬化する場合、熱硬化性となり、低温乾燥する場合、熱可塑性となる。あるいは、アミノ樹脂(D)を含有しない水性塗料組成物は熱可塑性を現す。本発明での使用に適したアミノ樹脂(D)としては、アルコキシ化メラミンホルムアルデヒド縮合物(メラミンホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとの縮合物のアルコキシ化物であり、例えばメトキシメチロールメラミン、イソブトキシ化メチロールメラミン及びn-ブトキシ化メチロールメラミン)であり、例えば、三井サイアミド(株)製サイメル303(水溶性メラミン樹脂)が挙げられる。

【0065】アミノ樹脂(D)は、水分散性樹脂組成物(A)と水性ポリウレタン樹脂(B)の合計固形分重量に対して30重量%以下の量、特に、25重量%以下の量で含有される。

【0066】本発明の水性塗料組成物は、水分散性樹脂組成物(A)の含有量を前述の範囲内に設定することにより、表面張力を、好ましくは $31 \text{ dyne/cm}$ 以下、特に $30 \text{ dyne/cm}$ 以下に調節できる。表面張力を前記範囲に調節することにより、得られる水性塗料組成物の塗装作業性が、従来のものに比べ大幅に改善される。

【0067】本発明の水性塗料組成物は、有機溶剤、水あるいは増粘剤または消泡剤などの添加剤を用いて、所望の粘度に調整してよい。特に、レオロジーコントロール剤の添加により構造粘性を付与することは重要であり、例えば、プライマールASE-60(ローム&ハース社製)等の使用が有効である。

#### 【0068】塗装方法

本発明の第2態様である前記水性塗料組成物を用いた塗装方法は、(i)水性塗料組成物を素材上に塗布し、乾燥することにより水性塗膜を形成すること、(ii)水性塗膜上にクリア塗料を塗布すること、および(iii)前記工程(ii)で塗布したクリア塗料を、 $120^\circ\text{C}$ 以下の温度で硬化させることを包含する。

#### 【0069】(i)水性塗膜の形成工程

先ず、本発明の水性塗料組成物を素材上に塗布する。

【0070】本発明の方法での使用に好適な素材は、自動車車体もしくは部品、道路資材または住宅用建材等に通常使用される金属製素材(例えば、リン酸処理鋼板、亜鉛めっき鋼板、冷延鋼板、アルミニウム板、ステンレス板、リン酸亜鉛処理鋼板、リン酸鉄処理鋼板等)；あるいはポリウレタン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリフェニレンオキサイド、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(すなわち、ABS樹脂)、ポリプロピレン、不飽和

ポリエステル(一般に、SMCと略される)等のプラスチック素材であってよいが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】上記素材は、そのまま使用しても、あるいは脱脂などの表面処理またはプライマー塗装および/または中塗り塗装したものであってもよい。これらの処理は、単独で行っても、2種以上を併用してもよい。

【0072】あるいは、本発明の方法により、上記素材上に予め施された複層塗膜の補修を行う場合には、補修を要する塗膜部分を、先ず、溶剤洗浄またはサンディング処理した後、上記の手順に従って塗装することが好ましい。

【0073】本発明の水性塗料組成物は、使用前に、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、静電塗装等の常套の塗装方法に適した、または所望の膜厚を得るために特定の粘度に調整され得る。例えば、プラスチック素材を塗装する場合、水性塗料組成物は、使用前に、脱イオン水および必要に応じて増粘剤、消泡剤などの添加剤を加えて、固形分10～40%程度および粘度 $800 \sim 5,000 \text{ cps/6 rpm}$ (B型粘度計による測定)程度に調整しておくことが好ましい。

【0074】塗装される水性塗料組成物の乾燥膜厚は、塗装方法や必要に応じて変化してよいが、通常、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であってよい。

【0075】塗布された水性塗料組成物は、その後、常温でのセッティング、風乾、温風乾燥または赤外線ヒーター等を用いた強制乾燥により、完全にまたは未完全に乾燥されるか、あるいは場合により、 $120^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼き付けて完全にまたは未完全に硬化することにより、水性塗膜とする。特に、本発明により、プラスチック素材上に水性塗膜を形成する場合は、塗装後、風乾または $40 \sim 120^\circ\text{C}$ での温風乾燥などにより、水分含有率が25重量%以下程度まで乾燥させて水性塗膜とすることが好ましい。あるいは、複層塗膜の補修を目的とする場合は、塗装後にエアブローまたは $60^\circ\text{C}$ までの温風により乾燥させて水性塗膜とすることが好ましい。

#### 【0076】(ii)クリア塗料の塗布工程

乾燥または硬化した水性塗膜上に、クリア塗料を塗布する。本発明において使用されるクリア塗料は、有機溶剤を溶媒もしくは分散媒体とする液状塗料であって、 $120^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $40 \sim 110^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70 \sim 100^\circ\text{C}$ で乾燥・硬化する塗料が用いられる。好ましくは、水酸基などの活性水素含有官能基を有するポリエステル樹脂、アクリル樹脂またはフッ素樹脂等の主剤とポリイソシアネート化合物等の硬化剤を主成分とする、既知の架橋反応硬化型液状塗料が挙げられ、これらは、必要および目的に応じて適宜選択され得る。上記クリア塗料は、透明性および上塗り塗膜としての耐久性等を損なわない程度に着色顔料を含有していてもよい。

【0077】特に、自動車用外板に施された複層塗膜の

補修を目的とする場合、前工程に従って水性塗膜を形成した後、既知の自動車用 2 液型ウレタン硬化系クリア塗料を用いるのがより好ましい。このような 2 液型ウレタン硬化系自動車用クリア塗料を用いることにより、得られる複層塗膜に高耐候性、高耐水性、高耐薬品性等の利点が付与される。

【0078】クリア塗料は、静電スプレー塗装等の任意の塗装方法により塗装してよい。例えば、未完全に乾燥された水性塗膜上へは、いわゆるウェット・オン・ウェット方式でクリア塗料を塗装できる。塗布されるクリア塗料の乾燥膜厚は、特に限定されないが、好ましくは 15~70  $\mu\text{m}$  の範囲であってよい。

【0079】(iii)クリア塗料の硬化工程

その後、塗布されたクリア塗料を 120℃以下の温度に加熱して乾燥・硬化させる。本発明の方法によりプラスチック素材上へ複層塗膜を形成する場合、好ましくは、クリア塗料塗装後、10~30℃において 1~10 分間セッティングを行った後、さらに 120℃以下の温度において 10~180 分間加熱することにより、硬化塗膜とする。

【0080】

【実施例】以下の実施例および比較例により、本発明の水性塗料組成物およびそれを用いた塗装方法をさらに詳しく説明する。製造例、比較製造例、実施例および比較例において配合量を示す部および％はいずれも、重量部および重量％を表すものとする。

製造例 1：ポリエーテル系ポリシロキサン含有水分散性樹脂組成物(A1)

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサーおよび滴下漏斗を備えた 5 L コルベンに、ポリエーテル系ポリシロキサン（「SF8428」、東レダウコーニング社製、カルビノール変性シリコーンオイル；数平均分子量 3,000、水酸基当量 1,600）200 重量部およびブチルジグリコール 400 重量部を仕込み、系全体を 120℃に昇温した。スチレン 300 重量部、アクリル酸エチル 250 重量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 150 重量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 223 重量部およびメタクリル酸 77 重量部から成るモノマー混合物と「カヤエスエル o」（化薬アクゾ社製、パーオキシド重合開始剤）30 重量部を滴下漏斗に入れた。前記コルベン内容物を 120℃に保持し、そこへ、モノマー混合物および重合開始剤を滴下漏斗から 3 時間かけて滴下した。滴下後、反応系を 120℃でさらに 2 時間保持した。2 時間後、ジメチルエタノールアミン 80 重量部および脱水イオン水 3522 重量部を加え、内容物を溶解することにより、不透明で粘稠なポリエーテル系ポリシロキサン含有水分散性樹脂組成物（A1）を得た。得られた水分散性樹脂組成物の固形分は 23% であり、その固形分の酸価は 43 であった。

【0081】製造例 2：ポリエステル系ポリシロキサン含有水分散性樹脂組成物(A2)

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサーおよ

び滴下漏斗を備えた 5 L コルベンに、ポリエステル系ポリシロキサン（「TSR180」、東芝シリコン社製、ポリシロキサン変性ポリエステル樹脂；数平均分子量 4,000、酸価 9.8、不揮発分 50%）600 重量部およびブチルジグリコール 100 重量部を仕込み、系全体を 120℃に昇温した。スチレン 300 重量部、アクリル酸エチル 250 重量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 150 重量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 233 重量部およびメタクリル酸 77 重量部から成るモノマー混合物と「カヤエスエル o」

（化薬アクゾ社製、パーオキシド重合開始剤）30 重量部を滴下漏斗に入れた。前記コルベン内容物を 120℃に保持し、そこへ、モノマー混合物および重合開始剤を滴下漏斗から 3 時間かけて滴下した。滴下後、反応系を 120℃でさらに 2 時間保持した。2 時間後、ジメチルエタノールアミン 80 重量部および脱水イオン水 3857 重量部を加え、内容物を溶解することにより、不透明で粘稠なポリエステル系ポリシロキサン含有水分散性樹脂組成物（A2）を得た。得られた水分散性樹脂組成物の固形分は 23% であり、その固形分の酸価は 33 であった。

20 【0082】製造例 3：ポリカーボネート系水性ウレタン樹脂溶液(B1)

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサーおよび滴下漏斗を備えた 1 L コルベン内で、ジメチロールプロピオン酸 40.2 重量部、トリエチルアミン 30 重量部および N-メチルピロリドン 312 重量部を 90℃において加熱溶融した。次いで、そこへ、イソホロンジイソシアネート 290 重量部およびポリヘキサメチレンカーボネートジオール（数平均分子量 1,000）700 重量部を加え、10 分間攪拌した後、ジブチル錫ジラウレート 1.03 重量部を加えた。次に、反応系を 95℃まで昇温し、その温度で 1 時間反応させて、ウレタンプレポリマー溶液を調製した。攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサーおよび滴下漏斗を備えた 5 L コルベンに脱イオン水 1757 重量部およびヒドラジン水和物 9.2 重量部を入れ、攪拌しているところへ、前記ウレタンプレポリマー溶液を添加した。添加後、さらに 30 分間攪拌することによりポリカーボネート系水性ウレタン樹脂溶液（B1）を得た。得られた樹脂溶液は、白濁した安定な水分散体であり、樹脂固形分の酸価は 16.3 であった。また、樹脂溶液の不揮発分は 33% であった。

30 【0083】製造例 4：ポリエーテル系水性ウレタン樹脂溶液(B2)

ポリヘキサメチレンカーボネートジオール 700 重量部の代わりにポリプロピレングリコール（数平均分子量：1,000）690 重量部およびトリメチロールプロパン 25 重量部を加えたこと以外は、製造例 3 と同様にして、白濁した水分散体としてポリエーテル系水性ウレタン樹脂溶液（B2）を得た。得られた樹脂溶液は、白濁した安定な水分散体であり、樹脂固形分の酸価は 16.0 であった。また、樹脂溶液の不揮発分は 33% であった。

#### 【0084】比較製造例：水性アクリル樹脂溶液の調製（A'1）

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサーおよび滴下漏斗を備えた5 Lコルベンに、ブチルジグリコール400重量部を仕込み、系全体を120℃に昇温した。スチレン300重量部、アクリル酸エチル250重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル150重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル223重量部およびメタクリル酸77重量部から成るモノマー混合物と「カヤエスエル6」（化薬アクゾ社製、パーオキシド重合開始剤）30重量部を滴下漏斗に入れた。前記コルベン内容物を120℃に保持し、そこへ、モノマー混合物および重合開始剤を滴下漏斗から3時間かけて滴下した。滴下後、反応系を120℃でさらに2時間保持した。2時間後、ジメチルエタノールアミン80重量部および脱水イオン水1823重量部を加え、内容物を溶解することにより、不透明で粘稠な水分散性の水性アクリル樹脂溶液（A'1）を得た。得られた水性アクリル樹脂溶液中の固形分は30%であり、その固形分の酸価は51であった。

#### 【0085】実施例1

##### (1)水性メタリックベース塗料組成物

製造例1で調製したポリエーテル系ポリシロキサン含有水分散性樹脂組成物（A1）261重量部に、アルミ顔料（東洋アルミ製「アルペスト60-600」：固形分65%）23重量部を攪拌機でよく分散した。そこへ、アミノ樹脂（三井サイアミド（株）製「サイメル303」；水溶性メラミン樹脂）10重量部、製造例3で調製したポリカーボネート系水性ウレタン樹脂溶液（B1）91重量部およびレオロジーコントロール剤である「プライマールASE-60」（ローム&ハース社製）2重量部を添加し、よく攪拌することにより、水性メタリックベース塗料組成物を調製した。

##### 【0086】(2)評価用試験板の作成

脱脂処理を行った磨き鋼板に、日本ペイント社製電着塗料「パワートップU-100」を用い、印加電圧150～300 V、通電時間3秒および浴温28℃の条件下で電着塗装して、乾燥膜厚20 μmの電着塗膜を形成した。その後、電着塗膜を、170℃において20分間の条件で焼き付け処理に付した。次に、中塗り塗装ラインにおいて、この電着塗膜の上に、日本ペイント社製塗料「オルガP-2ライトグレー」を乾燥膜厚35 μmとなるようにスプレー塗装した。その後、140℃において20分間焼き付けて中塗り塗膜を形成した。

【0087】上記で調製した水性メタリックベース塗料

組成物を、塗装前に、脱イオン水を用いてフォードカップ#4で30秒（25℃）に調整した。この調製された塗料組成物を、湿度75%および温度20℃の条件下でエアスプレーにより2ステージ塗装した。その後、エアブローで塗膜表面を乾燥させて乾燥膜厚20 μmの塗膜を得た。日本ペイント社製クリア塗料「naxスペリオ240 2コートクリヤー」は、塗装前に、「naxスペリオ240 2コートクリヤー」：「naxスペリオハードナー」：「naxスペリオ500スタンダードシンナー」=100：10：10の配合比で調整した。それを、上記で乾燥させた水性メタリックベース塗膜上に1ステージでエアスプレー塗装した後、60℃において3時間乾燥させることにより、クリア塗膜を形成し（乾燥後のクリア塗膜の膜厚=40 μm）、電着塗膜／中塗り塗膜／水性メタリックベース塗膜／クリア塗膜から成る積層塗膜を有する評価用試験板を得た。

#### 【0088】実施例2～6

表1に示す組成および配合比を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で水性メタリックベース塗料組成物をそれぞれ調製した。これらを用い、実施例1と同様にして、電着塗膜／中塗り塗膜／水性メタリックベース塗膜／クリア塗膜を有する評価用試験板を作成した。ここで、水性メタリックベース塗膜の膜厚はいずれも20 μm、また、乾燥後のクリア塗膜の膜厚はいずれも40 μmであった。

#### 【0089】比較例1

ポリエーテル系ポリシロキサン含有水分散性樹脂組成物の代わりに比較製造例で調製した水性アクリル樹脂溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、比較用水性メタリックベース塗料組成物を調製した。これを用い、実施例1と同様にして、電着塗膜／中塗り塗膜／比較用水性メタリックベース塗膜／クリア塗膜を有する評価用試験板を作成した。ここで、比較用水性メタリックベース塗膜の膜厚は20 μm、また、乾燥後のクリア塗膜の膜厚は40 μmであった。

#### 【0090】比較例2

表1に示す組成および配合比を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で水性メタリックベース塗料組成物を調製した。これらを用い、実施例1と同様にして、電着塗膜／中塗り塗膜／比較用水性メタリックベース塗膜／クリア塗膜を有する評価用試験板を作成した。ここで、比較用水性メタリックベース塗膜の膜厚は20 μm、また、乾燥後のクリア塗膜の膜厚は40 μmであった。

#### 【0091】

【表1】

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
組 成 配 合 (重量部)								
A1	261	261			174	261		87
A2			261	261				
A'1							200	
B1	91		91					
B2		91		91	152	91	91	242
アルミ顔料	23	23	23	23	23	21	23	23
アミノ樹脂	10	10	10	10	10	—	10	10
プライマールASE-60	2	2	2	2	2	2	2	2
評 価 結 果								
(1)表面張力(dyn/cm)	28	29	27	28	30	28	34	32
(2)エアスプレー感覚	○	○	○	○	△	△	×	×
(3)塗膜外観	○	○	○	○	○	×	×	×
(4)耐水性	○	○	○	○	○	○	×	○

A 1：製造例1で調製したポリエーテル系ポリシロキサン含有水分散性樹脂組成物

A 2：製造例2で調製したポリエステル系ポリシロキサン含有水分散性樹脂組成物

A' 1：比較製造例で調製した水性アクリル樹脂溶液

B 1：製造例3で調製したポリカーボネート系水性ウレタン樹脂溶液

B 2：製造例4で調製したポリエーテル系水性ウレタン樹脂溶液

アルミ顔料：東洋アルミ製「アルペースト60-600」、固形分65%

アミノ樹脂：三井サイアミド（株）製「サイメル303」；水溶性メラミン樹脂

#### 【0092】評 価 試 験

上記実施例1～6および比較例1および2において調製した水性メタリックベース塗料組成物、およびそれらを用いて作成した複層塗膜（電着塗膜／中塗り塗膜／水性メタリックベース塗膜／クリア塗膜）を有する評価用試験板に関し、以下の各項目について評価試験を行った。

##### （1）塗料の表面張力

実施例1～6および比較例1および2において調製した各水性メタリックベース塗料組成物の表面張力（dyn/cm）は、白金リング引き上げ式ダイノメーターを用いて測定した。これは、各塗料組成物を塗装する際の表面張力に相当する。

##### （2）エアスプレー感覚

実施例1～6および比較例1および2において調製した各水性メタリックベース塗料組成物を試験板にエアスプレー塗装する際のエアスプレー感覚（すなわち、スプレー塗装容易性）を、既存の溶剤型メタリックベース塗料（日本ペイント社製「アドミラ」；シルバーメタリック系）のエアスプレー感覚と対比させ、以下の評価基準に照らして評価した。

##### 評価基準；

○：溶剤型塗料と同等である。

△：溶剤型塗料よりもやや不良。

×

#### 【0093】（3）塗膜外観

上記実施例1～6および比較例1および2で作成した複層塗膜（電着塗膜／中塗り塗膜／水性メタリックベース塗膜／クリア塗膜）を有する評価用試験板を目視観察し、その結果を、以下の評価基準に照らして評価した。

##### 評価基準；

○：良好

×

#### （4）耐水性

耐水性は、（a）温水浸漬試験と、（b）テープ剥離試験の2種の試験から評価した。

##### （a）温水浸漬試験

評価用試験板を40℃の恒温水槽に10日間浸漬した後、取り出して、塗膜表面の変化（フクレやチヂミの有無）を目視にて観察した。

##### （b）テープ剥離試験

評価用試験板にカットを入れた後、40℃の恒温水槽に10日間浸漬した。その後、試験板を取り出して、カット部上部をテープ剥離し、塗膜剥離の有無を調べた。上記試験（a）および（b）の結果を、以下の評価基準に照らして評価した。

##### 評価基準；

○：塗膜外観が良好でかつテープ剥離による付着性も良好である。

×

【0094】上記評価試験の結果をそれぞれ、表1にまとめる。

【0095】表1より、実施例1～6で調製した本発明の水性メタリックベース塗料組成物はいずれも、表面張力が31dyn/cm以下であった。また、本発明の各塗料組成物は、比較用の塗料組成物に比べて良好なスプレー感覚を示すことから、優れた作業性を有する塗料であることが分かる。また、本発明の水性メタリックベース塗料組成物は、それより得られる塗膜に、優れた外観および高い耐水性を付与できることも、表1の結果より明白である。

## 【0096】

【発明の効果】本発明によれば、ポリシロキシ部分を有するポリマーまたはコポリマーの存在下において、エチレン性不飽和モノマー混合物を重合してアクリルポリマーを生成することにより、水分散性に優れたバインダーを含有することから、塗装性、乾燥条件下での塗膜性能および塗料の貯蔵安定性のバランスのとれた水性塗料組\*

\* 成物を提供することができる。また、本発明の塗料組成物は、低温乾燥もしくは硬化が可能であるため、プラスチック素材への適用や複層塗膜の補修目的の適用などに好適である。さらに、本発明の塗料組成物は、40℃で6ヶ月間貯蔵した後も、その塗料性状および品質などに変化が観られず、貯蔵安定性に優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

タームコード<sup>\*</sup>(参考)

C O 9 D 175/04

C O 9 D 175/04

(72)発明者 桑島 輝昭

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4D075 AE03 AE17 BB26Z CA32

CA38 CA44 CA50 DA27 DB02

DC12 EA06 EA43 EB32 EB38

EB43 EB52 EC11 EC37

4J038 CG171 CG172 CP091 CP092

DA132 DG061 DG062 DG071

DG072 DG081 DG082 DG111

~~DG112 DG131 DG132 DL031~~

DL032 DL151 DL152 GA06

GA13 GA15 KA08 MA10 MA14